

学校编码: 10384
学号: 20520121151545

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锰氧化物膜、钛氧化物膜的模型制备和研究

Preparation and Investigation of Model MnO_x and TiO_x
Thin Films

刘凯祥

指导教师姓名: 陈 明 树 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

模型催化模拟真实催化反应,克服真实催化反应的复杂性。真实催化剂结构复杂,表面不均一,难以准确关联其构效关系。表面化学是从原子分子水平上研究多相催化反应体系催化剂的表面结构-催化性能关系和催化反应机理,从而指导催化剂的改进。本文主要利用俄歇电子能谱(AES)、高分辨电子能量损失谱(HREELS)和低能电子衍射(LEED)对所制备的 $\text{MnO}_x/\text{Rh}(100)$ 和 $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ 反模型催化剂进行表征。以期研究 Rh 基催化剂加入助剂 Mn 的作用关系和利用 $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ 体系来研究 SMSI 的产生机理。

一、干净的 Rh(100)单晶,在高氧分压氧化下,表面形成稳定的 O-Rh-O 三层结构;采用后氧化法,在 1×10^{-7} Torr 氧气中,700 K 温度氧化下蒸 Mn, MnO_x 膜呈层-层生长模式;HREELS 结果表明在低覆盖度时形成 O-Mn-O,对应的 HREELS 峰为 47 和 76 meV;大于 1 ML 时,开始形成 Mn_3O_4 结构,在 800 K 以下温度退火,结构稳定。所以 $\text{MnO}_x/\text{Rh}(100)$ 的稳定性能确保作为模型催化剂来研究反应的反应机理。

二、规整有序的 TiO_x 薄膜,在 Pt(111)面上, TiO_x 薄膜以层状(Frank-van der Merwe)生长模式生长。小于 1ML 时, TiO_x 薄膜以 Ti_2O_3 的形式生长,界面层以上,以 TiO_2 的形式生长,同时界面层的 Ti_2O_3 能稳定存在。

关键词: MnO_x 薄膜; Rh(100); TiO_x 薄膜; Pt(111);

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Model catalyst has mimicked the real catalytic reaction, which can simply the complexity of the real catalyst. The real catalysts are usually complex and their surfaces are inhomogeneous, which makes it difficult to be determined the structure-activity relationship. Surface chemistry is used to understand the relationship between surface structure and the catalytic performance in heterogeneous catalysis reactions and also used to explore the mechanism of catalytic reaction at the atomic scale. This thesis work mainly used Auger electron spectroscopy(AES), Low-energy electron diffraction(LEED) and High-resolution electron energy loss spectroscopy(HREELS) to study $\text{MnO}_x/\text{Rh}(100)$ and $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ inverse model catalysts. The work is in order to study the additives effect of MnO_x to Rh catalyst and TiO_x to Pt (111) for understanding the origin of strong metal-support interaction .

(1) We have successfully grown MnO_x thin films on the Rh(100) surface, The growth of MnO_x thin film on the Rh(100) surface follows a layer-by-layer mode. An O-Rh-O trilayer structure formed on the Rh(100) surface upon oxidized at oxygen pressures of above 5×10^{-6} Torr O_2 . Two phonon losses at 47 and 76 meV observed for MnO_x coverage below 1 ML characterize an O-Mn-O trilayer structure formed on the Rh(100) surface. A Mn_3O_4 -like structure was formed at coverages higher than 1 ML, which was stable in annealing at 800 K. The results presented here indicate that the $\text{MnO}_x/\text{Rh}(100)$ film can serve as a model catalyst system for studying the reaction mechanism of C_2 -oxygenates from syngas.

(2) Ordered TiO_x films can be prepared by reactive deposition Ti on Pt(111). The growth of TiO_x thin film on the Pt(111) surface follows a layer-by-layer mode. Below 1ML, Ti_2O_3 formed on the surface. Above 1ML, TiO_2 formed, meanwhile Ti_2O_3 existed stably at the interface.

Key words: MnO_x thin film; Rh(100) surface; TiO_x thin film; Pt(111) surface;

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

| | |
|--|----|
| 摘 要 | I |
| Abstract | II |
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 论文的构思和目的 | 5 |
| 1.3 论文的结构和概要 | 6 |
| 参考文献 | 7 |
| 第二章 实验部分 | 11 |
| 2.1 实验仪器 | 11 |
| 2.2 表面分析技术和基本原理 | 12 |
| 2.2.1 俄歇电子能谱(AES) | 12 |
| 2.2.2 低能电子衍射(LEED) | 15 |
| 2.2.3 高分辨电子能量损失谱(HREELS) | 16 |
| 2.3 实验方法 | 18 |
| 2.3.1 样品单晶的清洁 ^[21-23] | 18 |
| 2.3.2 氧化物薄膜的制备 | 18 |
| 2.3.3 氧化物薄膜的表征 | 20 |
| 参考文献 | 21 |
| 第三章 MnO _x /Rh(100)模型催化剂的制备及表征 | 23 |
| 3.1 研究进展 | 23 |

厦门大学博硕士论文摘要库

| | |
|--|----|
| 3.1.1 Rh 氧化物结构 | 23 |
| 3.1.2 MnO _x 薄膜的研究进展 | 25 |
| 3.2 实验部分 | 27 |
| 3.2.1 Rh(100) 清洁和氧化 | 28 |
| 3.2.2 MnO _x 薄膜制备 | 28 |
| 3.3 结果和讨论 | 28 |
| 3.3.1 Rh(100) 表面氧化物结构 | 28 |
| 3.3.2 MnO _x 制备条件和标定 | 32 |
| 3.3.3 MnO _x 膜的考察 | 35 |
| 3.3.4 MnO _x 膜的稳定性 | 36 |
| 3.4 小结 | 38 |
| 参考文献 | 39 |
| 第四章 TiO _x / Pt(111) 模型催化剂的制备和表征 | 45 |
| 4.1 钛氧化物模型催化剂的研究进展 | 45 |
| 4.2 样品制备 | 47 |
| 4.3 结果与讨论 | 48 |
| 4.4 小结 | 51 |
| 参考文献 | 52 |
| 硕士期间发表论文目录 | 55 |
| 致 谢 | 57 |

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

| | |
|--|-----------|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English..... | II |
| Chapter 1 Introduction..... | 1 |
| 1.1 Prolegomenon..... | 1 |
| 1.2 Objectives of this thesis..... | 5 |
| 1.3 Outline of this thesis..... | 6 |
| References..... | 7 |
| Chapter 2 Experiment..... | 11 |
| 2.1 Experimental intruments | 11 |
| 2.2 Surface analytic technologies..... | 12 |
| 2.2.1 Auger electron spectroscopy (AES)..... | 12 |
| 2.2.2 Low energy electron diffraction (LEED)..... | 15 |
| 2.2.3 High-resolution electron energy loss spectroscopy(HREELS) | 16 |
| 2.3 Experimental methods | 18 |
| 2.3.1 Cleanness of single crystals ^[21-23] | 18 |
| 2.3.2 Preparation of the oxide thin film..... | 18 |
| 2.3.3 Characterization of the oxide thin film..... | 20 |
| References..... | 21 |
| Chapter 3 Preparation and characterization of MnO_x/Rh(100) | 23 |

厦门大学博硕士论文摘要库

| | |
|---|----|
| 3.1 Recent progress | 23 |
| 3.1.1 Structure of Rh oxide..... | 23 |
| 3.1.2 Recent progress of MnO_x thin film | 25 |
| 3.2 Experiment | 27 |
| 3.2.1 Cleanness and oxidation of Rh(100)..... | 27 |
| 3.2.2 Preparation of MnO_x thin film | 28 |
| 3.3 Results and discussion | 28 |
| 3.3.1 Structure of Rh(100) surface oxide..... | 28 |
| 3.3.2 Preparation and calibration of MnO_x thin film..... | 32 |
| 3.3.3 Investigate of MnO_x thin film..... | 35 |
| 3.3.4 Stability study of MnO_x thin film | 36 |
| 3.4 Brief summary | 38 |
| References | 39 |
| Chapter 4 Preparation and characterization of $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ | 45 |
| 4.1 Recent progress of TiO_x thin film | 45 |
| 4.2 Preparation | 47 |
| 4.3 Results and discussion | 48 |
| 4.4 Brief summary | 51 |
| References | 52 |
| List of Publication | 55 |
| Acknowledgements | 57 |

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.